

REC'D 15 NOV 2000

WIPO

PCT

PCT/JPC0/06043

10/069969

25.09.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6043

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第289087号

出 願 人

Applicant (s):

水野 彰

日立造船株式会社

4

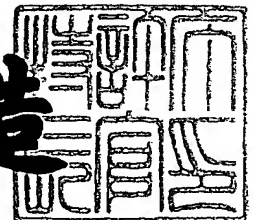
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3087652

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P990573
 【提出日】 平成11年10月12日
 【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市北山町字東浦 2 番地の 1 2-402

【氏名】 水野 彰

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 市来 正義

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 近藤 一博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 古林 通孝

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内

【氏名】 浜野 修史

【特許出願人】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市北山町字東浦 2 番地の 1 2-402

【氏名又は名称】 水野 彰

【特許出願人】

【識別番号】 000005119

【氏名又は名称】 日立造船株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060874

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 瑛之助

【選任した代理人】

【識別番号】 100024418

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸本 守一

【選任した代理人】

【識別番号】 100079038

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 彰

【選任した代理人】

【識別番号】 100083149

【弁理士】

【氏名又は名称】 日比 紀彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100069338

【弁理士】

【氏名又は名称】 清末 康子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002820

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図 面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放電電極付き触媒または担体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極を備えたことを特徴とする放電電極付き触媒または担体。

【請求項 2】 電極が、板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、導電性印刷インキをプリントするか、金属粉末を焼結させるか、または金属を蒸着あるいはスパッタリングすることによって形成したものである、請求項 1 記載の放電電極付き触媒または担体。

【請求項 3】 電極が櫛歯形である、請求項 1 または 2 記載の放電電極付き触媒または担体。

【請求項 4】 櫛歯形の電極が、触媒または担体の表裏両面に、裏面電極の各櫛歯が表面電極の各櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の各櫛歯の間にそれぞれ位置するように、形成されている、請求項 3 記載の放電電極付き触媒または担体。

【請求項 5】 触媒が、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、触媒物質を担持した多孔質担体粒子を分散保持させたものである、請求項 1～4 のいずれかに記載の放電電極付き触媒。

【請求項 6】 担体が、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、多孔質担体粒子を分散保持させたものである、請求項 1～4 のいずれかに記載の放電電極付き担体。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の放電電極付き触媒または担体の一对の電極間に電極間間隔 10 mm 当たり 3～50 KV の電圧を 0.04～200 KHz で印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせて触媒または担体を活性化することを特徴とする、放電電極付き触媒または担体の使

用方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載の放電電極付き触媒または担体をガス流通経路内に設置して、一对の電極間に電極間間隔 10 mm 当たり 3～50 KV の電圧を 0.04～200 KHz で印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせて触媒または担体を活性化し、ガス中の対象成分を接触反応させるガスの触媒反応方法。

【請求項 9】 ガスが燃焼排ガスであり、同ガス中のダイオキシン類を酸化・分解し、一酸化窒素を酸化する、請求項 8 記載の触媒反応方法。

【請求項 10】 ガスが有機性臭気成分を含むガスであり、ガス中の臭気成分を酸化・分解する、請求項 8 記載の触媒反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極を備えた触媒または触媒用の担体に関する。本発明による放電電極付き触媒または担体は、例えば、ゴミ焼却炉、各種ボイラー、ディーゼル機関等の排ガスの浄化のための触媒反応に好適に使用される。

【0002】

【従来技術および解決すべき課題】

化学反応の本質は原子または分子の電子軌道の変化であることは広く知られており、触媒反応のメカニズムで固体触媒表面の帯電・分極、イオン化や反応物質の電子的分極が反応の推進を主に担っていると認識されている。しかしながら、このような電子的挙動を外部からの電圧印加による反応場の電界によって直接制御するような試みは、未だなされたことがない。

【0003】

近年、光触媒の研究において、光量子エネルギーによる固体表面からの電子放出（一種の光電反応）による固体内での正孔の出現などが明らかにされ、電子の挙動を外部から制御することによる触媒活性の発現方法として注目すべき成果が得られている。

【0004】

しかしながら、触媒活性の発現を光量子エネルギーに頼る限りは紫外線等の高エネルギー光を得るためのエネルギー効率が低いこと、また光の直進性から、三次元的な光触媒床を形成することが困難であり反応器が大型となり体積効率が低いことなどから、一般的な応用は今後の課題とされている。

【0005】

また、薄板状の固体電解質の両面に多孔質電極被膜を設け、さらにその電極被膜上または被膜下に反応目的に合った触媒活性物質層を設けた構造の触媒において、活性物質層の電子挙動を電極への印加電圧で制御する試みがなされている（メンブレン触媒）。この場合には、固体電解質を介した電池が構成されることになり、触媒上で進行する反応は一種の電池反応である（反応量は電流にほぼ比例する）。

【0006】

上記構成の電池において、固体電解質層が厚いと、電極間の電気抵抗により反応のエネルギー効率が低下する。固体電解質に十分な電気伝導度を与えるには一般に500℃以上の高温が要求される。

【0007】

上記電池の実用化に際しては、極めて薄い固体電解質板を大型の反応器に高密度に設置する技術の信頼性、多孔質電極の付加コストなどの問題が残されている。

【0008】

本発明の課題は、このような問題を解決することができる放電電極付き触媒または担体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明による放電電極付き触媒または担体は、板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極を備えたことを特徴とするものである。板状またはシート状の触媒または担体とは、クロス状、ボード状、ペーパー状などのものも含む。

【0010】

電極が、好ましくは、板状またはシート状の触媒または担体の少なくとも片面に、導電性印刷インキをプリントするか、金属粉末を焼結させるか、または金属を蒸着あるいはスパッタリングすることによって形成したものである。導電性インキはペースト状のものであってもよい。

【0011】

好ましい電極の形状は、櫛歯形である。櫛歯形の電極は、触媒または担体の表裏両面に、裏面電極の各櫛歯が表面電極の各櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の各櫛歯の間にそれぞれ位置するように、すなわち食い違い状に、形成されていることが好ましい。

【0012】

好ましい触媒は、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、触媒物質を担持した多孔質担体粒子を分散保持させたものである。触媒物質は、バナジウム、タングステン、モリブデン、チタン等の金属の酸化物、あるいは金、銀、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム等の金属もしくはその酸化物であってよい。

【0013】

好ましい担体は、セラミック繊維で構成される板状またはシート状のプレフォーム体からなるマトリックスのセラミック繊維間に、多孔質担体粒子を分散保持させたものである。

【0014】

上記多孔質担体は、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、チタニア、ゼオライト、ジルコニア、酸化亜鉛などであってよい。

【0015】

上記構成の放電電極付き触媒または担体は、その一対の電極間に電極間隔10mm当たり3~50KVの電圧を0.04~200KHzで印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせることによって、活性化させられる。

【0016】

上記構成の放電電極付き触媒または担体は、例えば、これをガス流通経路内に設置して、一对の電極間に上記条件で電圧を印加し、両電極間に触媒または担体を介して放電を起こさせることによって、活性化させ、ガス中の対象成分を接触反応させるガスの触媒反応方法に使用される。

【0017】

ガスの触媒反応方法の具体例は、放電電極付き触媒または担体を燃焼排ガス流通経路内に設置し、同ガス中のダイオキシン類を酸化・分解し、一酸化窒素を酸化する方法や、放電電極付き触媒または担体を有機性臭気成分含有ガス流通経路内に設置し、同ガス中の臭気成分を酸化・分解する方法である。

【0018】

本発明は、高電圧印加による空間放電、絶縁体表面の表面電流発生などを利用して、固体触媒表面の帯電・分極、イオン化や反応物質の電子的分極などを起こさせ、触媒機能を発現または助長するものである。

【0019】

一对の電極間に半導体粒子を充填し、電極間に高い電圧を印加すると、電子は周辺のガスをイオン化しながら粒子表面を走り（表面電流）、同時に固体結晶を構成する電子を励起しイオン化する。励起された電子が基底状態に戻るとき、電子は原子特有の光（殆ど紫外光）を発する。また、高エネルギーの電子が半導体結晶に衝突すると、複数の導電帯電子をはじき出し、光触媒の活性発現の基本と考えられる正孔も出現する。このような放電状態はプラズマ放電と呼ばれる。

【0020】

以上のように、電極間に放電に必要な電圧を印加すれば、外部から紫外光を照射することなしに、光触媒の活性を励起することができる。

【0021】

但し、このような放電が継続し気相、固相のイオン化が進むと、放電は著しい発熱を伴うアーク放電に移行し、触媒の熱劣化、エネルギー効率の低下をもたらす、好ましくない。そこで放電がアーク放電に移行する前に電極間電位を下げ、

プラズマ放電を終結させることが望ましい。すなわち電極に高い交流電圧またはパルス電圧を印加することが望まれる。この場合、高エネルギー効率を維持して放電量を増加させるには、交流電圧またはパルス電圧の周波数を上げる必要がある。

【0022】

このような現象を利用した反応装置は、ゴミ焼却炉排ガス中のダイオキシン類の酸化分解などに好適に使用され得る。しかし、反応ガスがダスト、アッシュなどの固形分を含む場合、それらが粒子床に堆積し反応ガスの流通抵抗上昇を引き起こすばかりでなく、有効な放電を妨げ、極端な場合には電極間の短絡事故を招く恐れがあるので、反応ガスは反応器前流で十分除塵しておく必要がある。

【0023】

本発明による放電電極付き触媒または担体は、板状またはシート状（クロス状、ボード状、ペーパー状などを含む）の触媒または触媒担体の表面に、点状または、交差していてもよい線状もしくは棒状の電極を設け、板状物を厚さ方向に貫通する放電を発生させ、板状またはシート状触媒または触媒担体全体から紫外光の放射を可能としたものである。

【0024】

すなわち、陰極から放射された電子は半導体表面電流として陽極へと移動し、個体表面をイオン化し、多数の正孔を出現させる。同時に周辺ガスもイオン化し、ガス状の原子または分子の外殻電子を励起状態にする。励起状態の電子が基底状態に戻るとき、物質特有の紫外光を発する。紫外光のエネルギーで半導体には正孔が生ずる。これらの正孔の作用で酸化活性が発現する。

【0025】

電極に印加する電圧は空間放電に必要な電圧（3KV/mm）またはそれ以下で十分であるが、高い紫外光発光量、高い表面活性を得るためには、より高い電圧を印加することも可能である。印加電圧の低限界はプラズマ放電開始電圧であり、高限界は電極間の絶縁破壊発生電圧である。これらの値はいずれも半導体の種類、雰囲気ガスの組成、温度などによって適宜定められる。

【0026】

電子流は電極間距離の短い通路に集中する傾向がある。また、電子流はこれから発生した各種イオンが存在する部分にも集中する傾向がある。したがって、板状の触媒または触媒担体を貫通する放電を均一に発生させるには、電極間距離を厳密に均一にする必要がある。

【0027】

板状またはシート状の触媒または触媒担体の両面に電極を電極間距離が均一になるように配置した構造では、電子が触媒または触媒担体を貫通する抵抗と触媒または触媒担体の表面を電子が移動する抵抗とが大きく異なるため、電極間距離のバラツキはさほど影響せず、触媒または触媒担体全面にほぼ均一の紫外発光が認められる。

【0028】

上記のような点を考慮して、本発明は、具体的には、板状ないしはシート状の触媒または触媒担体の両面に櫛歯形の電極を板の表と裏で食い違い状に（例えば櫛歯間隔の1/2ずらせて）配置してなる、放電電極を備えた触媒または触媒担体を提供する。

【0029】

櫛歯形の電極の櫛歯間隔は小さいほど良いが、大型の板状ないしはシート状の触媒または触媒担体においては、断線などに対する信頼性の点から、0.1~2 mmが望ましい。櫛歯形の電極を製造するには導電性印刷インキを触媒または触媒担体の表裏両面にプリントする方法が、製造コスト、櫛歯間隔の精度などから好適である。

【0030】

板状ないしはシート状の触媒または触媒担体としては、板状ないしはシート状のセラミックス繊維プレフォーム体（シート状、ペーパー状、クロス状、ボード状など）からなるマトリックスの繊維間に、触媒または触媒担体微粒子を分散保持させたものが好適である。このような構造の触媒または触媒担体は、内部に比較的多量の空間が存在し、反応物質の拡散性が高く、さらに空間に存在するガスの励起により紫外線放射効率が上昇される。

【0031】

上記構成の、放電電極を備えた触媒または触媒担体は、排ガス気流中で高い触媒活性を発現し、ダイオキシン類の酸化・分解、炭化水素類の酸化、NOの酸化などによる排ガスの浄化に有効に機能する。この場合、触媒または触媒担体は板状ないしはシート状であるので、ダストなど固形分による閉塞を起こしにくく、またダストなどの固形分が飛来するガス流に直接放電しないので、ダストの帯電が起こりにくく、触媒表面や電極へのダスト静電付着が起こりにくい。

【0032】

【発明の実施の形態】

実施例 1

触媒物質としてチタニアを含む光触媒シート（日本無機社製）の表面に、銀を含むペースト状導電性インキ（ノリタケカンパニーリミテッド社製）を図1に示すパターンでスクリーン印刷した。この印刷ペーストを空気中で15.0℃で1時間加熱して硬化させた。こうして光触媒シートの表面に櫛歯形の表面電極を形成した。

【0033】

次いで、同シートの裏面に、上記銀ペーストを、表面電極と同じパターンでかつその各櫛歯が表面電極の櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の櫛歯間のちょうど中央に位置するように、スクリーン印刷し、上記と同じ条件で硬化させた。こうして光触媒シートの裏面に櫛歯形の裏面電極を形成した。

【0034】

得られた、表裏両面に放電電極を備えた触媒の表裏透視図を図2に示す。

【0035】

実施例 2

実施例1で得た放電電極付き触媒の各電極端子に15KVの交流電圧を60Hzで印加し、触媒全面から紫外線（波長：300～400nm）が放射されることを確認した。

【0036】

実施例 3

実施例 1 で得た放電電極付き触媒を切断し、図 3 に示す板状触媒(1) を得た。これをテフロン製メッシュで挟んで 10 mm×20 mm のガス流路断面を持つ石英ガラス製反応管に充填した。反応管は、加熱ヒーターで覆われており、外部からの紫外光入射は無い。次いで、100 ppm の NO を含む空気からなる調製排ガス 2.5 リットル/分を反応管に通し、交流電圧 10 KV を 60 Hz で印加し、反応温度 100～200℃で、NO の酸化性に対する放電効果を計測した。

【0037】

また、NO 含有空気からなる調製排ガスを、100 ppm の α -クロロトルエンを含む空気からなる調製排ガスに代えた以外、上記と同様にして α -クロロトルエンの分解性に対する放電効果を計測した。

【0038】

得られた結果を表 1、図 4 および図 5 に示す。これらから明らかなように、電圧印加により高い NO 酸化性、 α -クロロトルエン分解性が発現した。

【0039】

【表 1】

反応温度 (℃)	NO 酸化		α -クロロトルエン	
	放電なし	放電あり	放電なし	放電あり
100	8	76	0	75
130	12	81	9	82
160	15	85	18	85
200	18	88	31	90

【0040】

【発明の効果】

本発明によれば、例えば、ゴミ焼却炉、各種ボイラー、ディーゼル機関等の排

ガスの浄化のための触媒反応に好適に使用される、新規構造の放電電極付き触媒または触媒担体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

櫛歯形電極パターンの例を示す平面図である。

【図 2】

板状触媒の表裏両面に櫛歯形電極を設置した形態を示す裏表透視図である。

【図 3】

放電電極付き触媒の例を示す平面図である。

【図 4】

反応温度とNO酸化率の関係を示すグラフである。

【図 5】

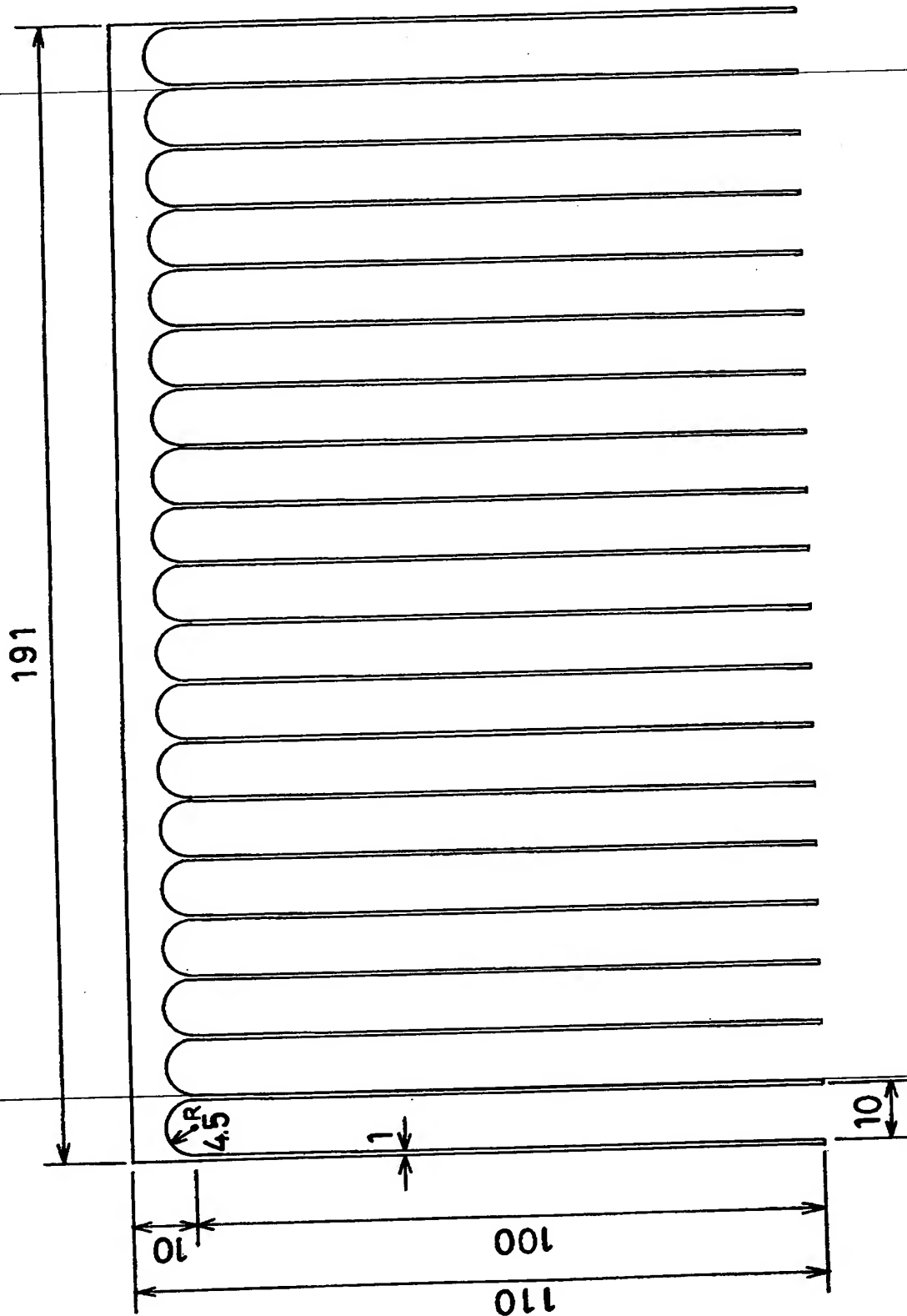
反応温度とパークロロトルエン分解率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

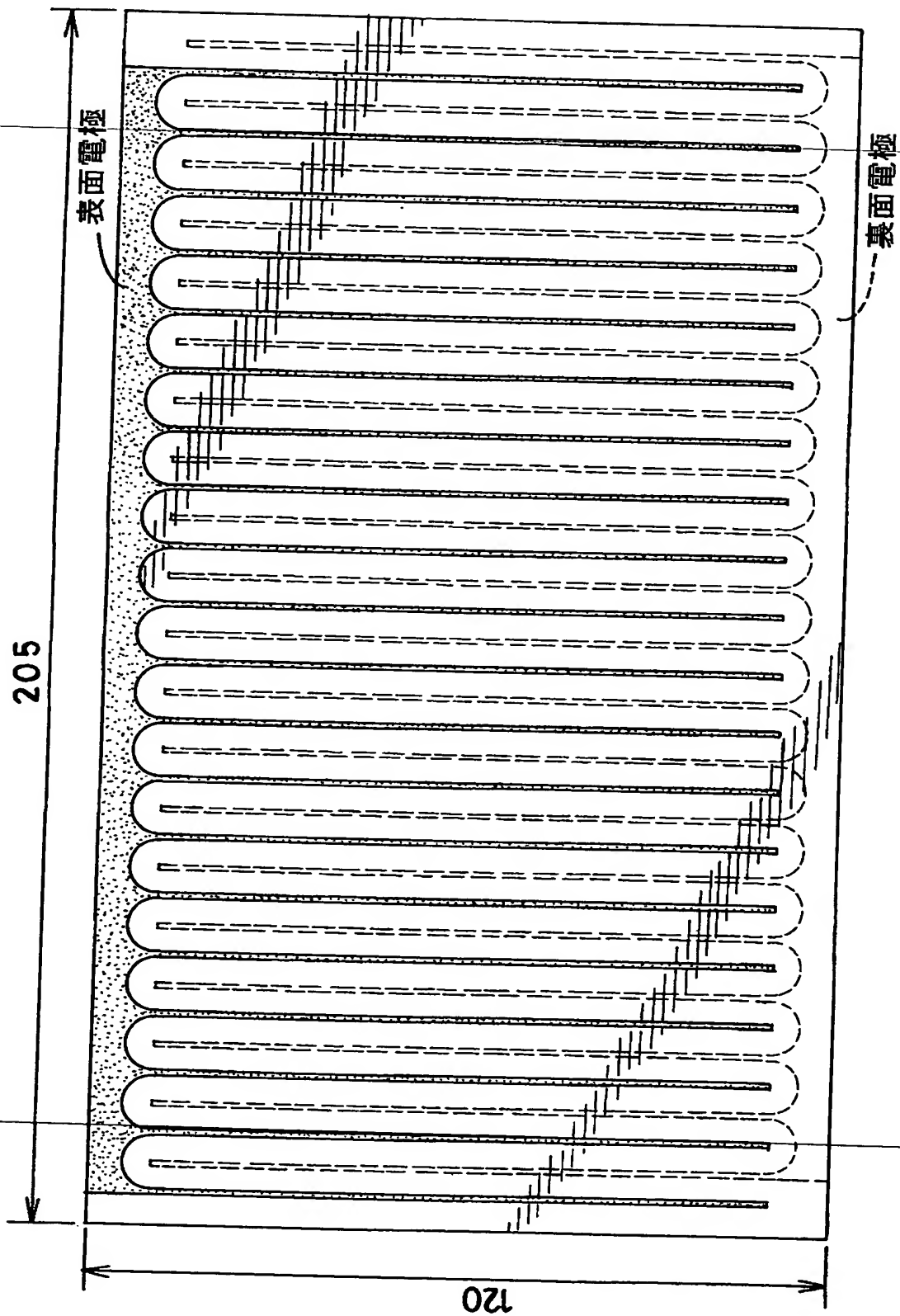
1 : 板状触媒

【書類名】 図面

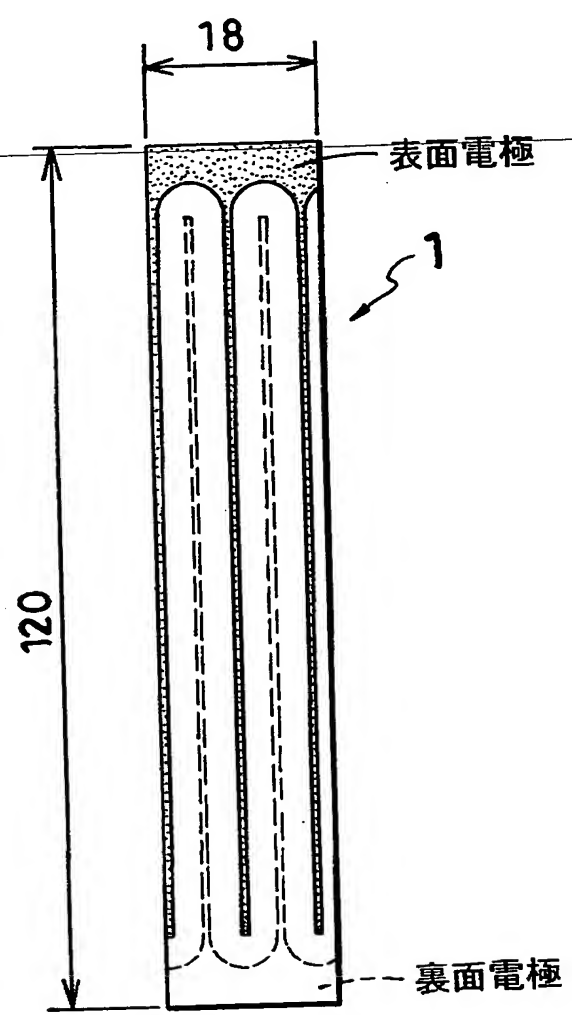
【図 1】



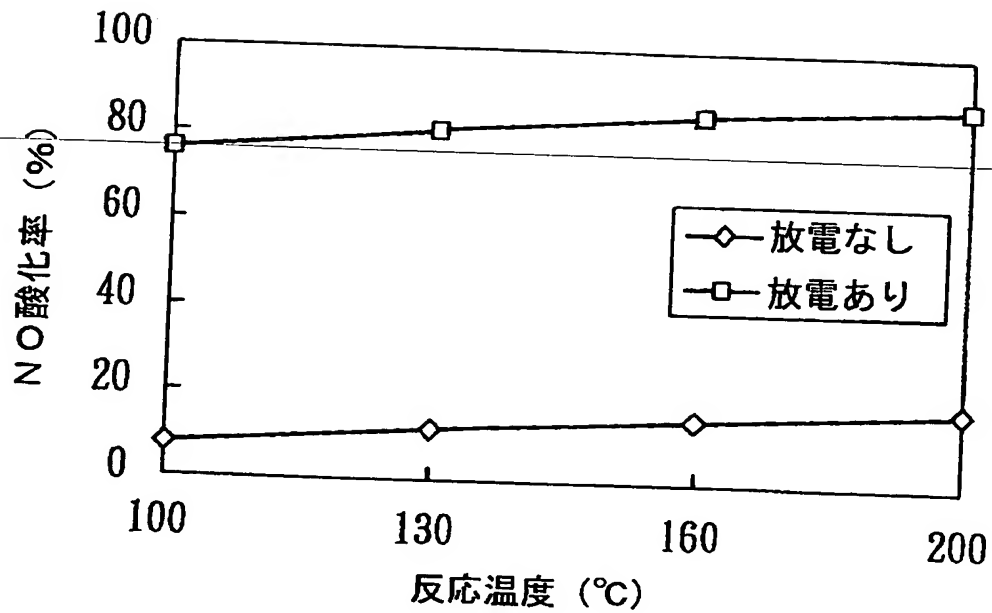
【図 2】



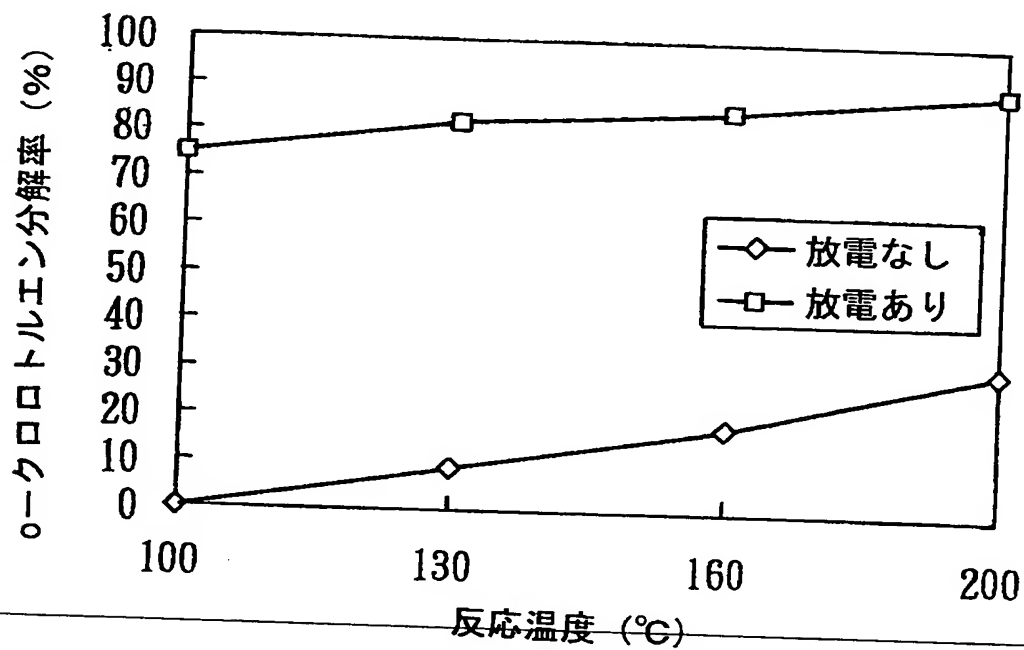
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 チタニア含有光触媒シートの表面に銀含有ペースト状導電性インキを所要パターンでスクリーン印刷した。この印刷ペーストを空気中で150℃で

1時間加熱して硬化させ、光触媒シートの表面に櫛歯形の表面電極を形成した。

次いで、同シートの裏面に、上記銀ペーストを、表面電極と同じパターンでかつその各櫛歯が表面電極の櫛歯とは逆を向くと共に表面電極の櫛歯間のちょうど中央に位置するように、スクリーン印刷し、上記と同じ条件で硬化させ、光触媒シートの裏面に櫛歯形の裏面電極を形成した。

【効果】 排ガスの浄化のための触媒反応に好適に使用される、新規構造の放電電極付き触媒または触媒担体を提供できる。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第289087号
受付番号	59900993273
書類名	特許願
担当官	市川 勉 7644
作成日	平成11年10月18日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000193531
【住所又は居所】	愛知県豊橋市北山町字東浦2番地の1(2-402)

【氏名又は名称】	水野 彰
----------	------

【特許出願人】

【識別番号】	000005119
【住所又は居所】	大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
【氏名又は名称】	日立造船株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100060874
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所
【氏名又は名称】	岸本 瑛之助

【選任した代理人】

【識別番号】	100024418
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所
【氏名又は名称】	岸本 守一

【選任した代理人】

【識別番号】	100079038
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

【氏名又は名称】	渡邊 彰
----------	------

【選任した代理人】

【識別番号】	100083149
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】	日比 紀彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100069338
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 岸本 瑛之助特許事務所
【氏名又は名称】	清末 康子

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005119]

1. 変更年月日

1997年12月26日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号

氏 名

日立造船株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000193531]

1. 変更年月日 1990年 9月 1日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊橋市北山町字東浦2番地の1 (2-402)

氏 名 水野 彰

2. 変更年月日 2000年 6月19日

[変更理由] 住所変更

住 所 愛知県名古屋市中区金山一丁目4番2号 (アーバンラフレ金山
1202号)

氏 名 水野 彰